

氏 名	仲 野 靖 浩
生 年 月 日	
本 籍	大阪府
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第134号
学位授与の日付	平成7年3月25日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	有機金属化合物を用いる高立体規則性および高分子量ポリアクリロニトリルの合成に関する研究 (Study on Synthesis of Highly Isotactic and High Molecular Weight Polyacrylonitrile using Organometallic Compounds)
論文審査委員	(主査) 中 島 正 (副査) 猪 股 勝 彦, 石 田 真一郎 中 本 義 章, 千 木 昌 人

学位論文要旨

Abstract An attempt was made to synthesize a highly isotactic and high molecular weight polyacrylonitrile (PAN) using organometallic compounds. In the stereospecific polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by di-*n*-hexylmagnesium [$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$] or diethylberyllium (Et_2Be) at above 100°C , the triad isotacticity [*i.e.* the content of mm (m : meso)] as well as the viscosity-average molecular weight (Mv) of PAN increased when trialkylaluminum, trialkylboron, and diisobutylaluminum hydride [$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$] were used as additives. Maximum (mm) content (0.73) was attained using a $\text{Et}_2\text{Be}/(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ system in xylene at 130°C . This is the first study on the synthesis of PAN with (mm) content exceeding 0.70 by anionic polymerization. The reaction products of $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ with water or alicyclic alcohols such as 1,4-cyclohexanediol or 1,5-decalindiol were found to be effective as polymerization catalysts for preparation of PAN samples whose (mm) content is about 0.60 and Mv exceeds 1×10^5 . Mv of PAN increased significantly by after-treatment of the catalysts with triethylaluminum (Et_3Al). Ultra-high molecular weight PAN samples ranging in Mv from 2×10^6 to 6×10^6 [(mm)=0.57-0.66] were obtained in anisole at 135°C by the use of the catalyst systems prepared from $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ and alicyclic alcohols. The main role of Et_3Al in these systems is considered to reduce, in advance, OH groups on the catalyst, resulting in a significant suppression of termination reactions of propagating PAN chains during the polymerization.

一般に立体規則性ポリマー（アイソタクティックおよびシンジオタクティック）は、アタクティックポリマーとは異なるいくつかの特性を有する。例えばアイソタクティックポリプロピレン（iso-PP）は、従来のPPよりも結晶化度が高いため高耐熱性、耐受傷性、耐薬品性等を示すことが知られている。

それゆえ1950年代の Ziegler-Natta 触媒の発見以来、イオン重合法によるポリマーの高立体規則性化に関する多くの研究が行われてきた。しかしながら汎用モノマーの一つであるアクリロニトリル (AN) の立体規則性重合に関しては、AN の尿素包接化合物への放射線 (X-線, γ -線) 照射による固相重合がアイソタクティシティーの高いポリアクリロニトリル (PAN) を合成する唯一の方法であり、イオン重合法によるアイソタクティック PAN の合成は長い間成功していなかった。

1992年、上出らは芳香族炭化水素溶媒中でジアルキルマグネシウム (R_2Mg) を開始剤として100°C以上の高温で AN を重合すると、トリアッドアイソタクティシティー [(mm) content : m はメソ配置を意味する] が0.50を越える PAN が得られることを見出した (通常のラジカル重合や R_2Mg のような有機金属化合物を用いる低温アニオン重合で合成されるアタクティック PAN の (mm) 値は、0.25–0.29である)。ところが、このような100°C以上の高温重合では、(1) 連鎖移動反応に基づく分岐構造がポリマー鎖中に見られる、(2) 開始剤効率が10%以下である、といったことから停止反応、連鎖移動反応、および開始剤の失活等の副反応が起こり易いと推定された。事実、 R_2Mg を開始剤として得られた立体規則性 PAN [(mm) = 0.51] の粘度平均分子量 (M_v) は約 1×10^4 であり、収率も低かった。従って、この立体規則性 PAN を繊維や樹脂等の成形品として使用するためには、PAN の高分子量化 ($M_v > 1 \times 10^5$) を実現しなければならなかった。このような高分子量化の問題は、高分子合成化学における重要な課題の一つである。

そこで本研究では、 R_2Mg を主成分とする新しい触媒の分子設計を行い、PAN の高分子量化および高立体規則性化を試みた。その結果、 R_2Mg と脂環式多価アルコール反応物にトリエチルアルミニウム (Et_3Al) を作用させたものを触媒とすることによって、停止反応が著しく制御され、 M_v が 3×10^6 を越える超高分子量立体規則性 PAN [(mm) > 0.06] が得られることを見出した。一方、ジエチルベリリウム (Et_2Be) と水素化ジイソブチルアルミニウム [$(i-C_4H_9)_2AlH$] を組み合わせて開始剤とすることによって、(mm) = 0.73 の PAN の合成にも成功した。これは、(mm) > 0.07 の PAN をイオン重合法で合成した初めての例である。

本研究の内容は次のようにまとめられる。

Chapter 1 では、本研究の背景、目的ならびに研究概要について記述した。

Chapter 2 では、 R_2Mg を開始剤とする AN の高温立体規則性重合において、望ましくない副反応を効果的に抑制する方法を見出す手がかりとして、いくつかの有機化合物および有機金属化合物の重合系への添加効果を検討した。有機アルミニウムもしくは有機ホウ素化合物を R_2Mg に対して等モルかやや過剰添加すると、得られる PAN の (mm) 値や分子量が高くなることが分かった。Table 1 は、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム [$(n-C_6H_{13})_2Mg$] を開始剤とする130°Cでの重合反応における添加剤効果を示したものである。特に、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ は (mm) と分子量だけでなく、ポリマー収率も高くする優れた添加剤であることが分かった [$(n-C_6H_{13})_2Mg/(i-C_4H_9)_2AlH$ 系]。Figure 1 は、 $(n-C_6H_{13})_2Mg/(i-C_4H_9)_2AlH$ 系 (実線) によって得られる PAN のトリアッドタクティシティーの重合温度依存性を、 $(n-C_6H_{13})_2Mg$ 単独系 (破線) と比較して示したものである。いずれの系においても、(mm) は重合温度とともに上昇し、100°C以上ではほぼ一定になることが分かった。また PAN の M_v および収率の重合温度依存性も $(i-C_4H_9)_2AlH$ 添加系と無添加系で類似の傾向を示した。 $(i-C_4H_9)_2AlH$ には AN 重合能はほとんど無いことから、 $(n-C_6H_{13})_2Mg/(i-C_4H_9)_2AlH$ 重合系における活性中心は $(n-C_6H_{13})_2Mg$ にあり、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ は助触媒として作用するものと考えられる。50–100°Cにおける $(n-C_6H_{13})_2Mg$ の α -カーボンの ^{13}C 化学シフトが、Table 1 に示した添加剤との混合によって変化したことから両者の相互作用の存在が確認された。おそらく添加剤は、活性中心である R_2Mg を開始剤溶液中で分散状態に保つ役割を果たし、その結果生長末端同志もしくは生長末端と R_2Mg との間で起こると考えられる副反応が抑制され、分子量だけでなく立体規則性も高くなったものと推定される。

Chapter 3 では、 R_2Mg と同様に高温で立体規則性 PAN を与えることが最近になって見いだされた Et_2Be を開始剤とする AN の立体規則性重合において、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ の添加効果を応用した [$Et_2Be/$

Table 1. Effect of addition of alkylaluminum and boron compounds on the stereospecific polymerization of AN initiated by (*n*-C₆H₁₃)₂Mg in xylene

Initiator	Additive ^a	Tp (°C)	Yield (%) ^b	Mv × 10 ⁻⁴	Triad tacticity		
					(mm)	(mr)	(rr)
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ Mg	None	130	13.1	1.5	0.51	0.34	0.15
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ Mg	Me ₃ Al	130	2.5	1.1	0.56	0.30	0.14
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ Mg	Et ₃ Al	130	4.0	2.5	0.56	0.30	0.14
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ Mg	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ Al	130	8.4	8.5	0.61	0.27	0.12
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ Mg	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlH	130	21.2	5.2	0.63	0.25	0.12
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ Mg	Et ₃ B	130	13.1	2.3	0.57	0.29	0.14

^a Al (B) : Mg = 3 : 1 (molar ratio). ^b Based on AN used.

(*i*-C₄H₉)₂AlH 系]。キシレン中, Et₂Be/(*i*-C₄H₉)₂AlH 系 [Al/Be=2.0 (mol/mol)]を用いて130°CでANを重合すると(mm)=0.73のPAN (Mv=1.4×10⁵) が得られた。この場合にも活性中心はEt₂Beであり, (*i*-C₄H₉)₂AlH は助触媒としての役割を果たすものと考えられる。一方, それぞれ独立にANの立体規則性重合開始剤として働く(*n*-C₆H₁₃)₂MgとEt₂Beを混合して開始剤とすると, 得られるPANの(mm)とMv値は両者をそれぞれ単独で用いた場合の値よりも高くなった。この場合は, 両者のα-カーボンの化学シフトの大きな差と, 得られるPANの(mm)およびMv値の混合モル比(Mg/Be)依存性から, Et₂Beが主開始剤として働き, (*n*-C₆H₁₃)₂MgはEt₂Be/(*i*-C₄H₉)₂AlH系における(*i*-C₄H₉)₂AlHと同様の役割を果たすものと推定された。

Chapter 4では, 溶媒中で(*n*-C₆H₁₃)₂MgとH₂Oを反応させたものを触媒溶液(白濁)としてANの高温重合を行った[(*n*-C₆H₁₃)₂Mg/H₂O系]。ここでH₂Oを定量的に反応させるため硫酸塩の水和物を用いた。炭化水素系もしくはエーテル系溶媒中で(*n*-C₆H₁₃)₂Mg/H₂O系溶媒[H₂O/Mg=1.3(mol/mol)]を調整しANを130°Cで重合すると, 得られるPANのMvは約2×10⁵になった。さらに(*n*-C₆H₁₃)₂MgとH₂Oの反応物にトリエチルアルミニウム(Et₃Al)を作用させた後ANを重合すると, 分子量が大幅にアップするという結果が得られた[(*n*-C₆H₁₃)₂Mg/H₂O/Et₃Al系]。Table 2は, アニソール中, 3種類の硫酸塩水和物を用いて(*n*-C₆H₁₃)₂Mg/H₂O/Et₃Al系触媒(H₂O/Mg/Al=1.3/1.0/2.0)を調整し, ANを130°Cで重合した時の結果である。Mvは約6×10⁵となり, (mm)も0.65前後まで高くなった。また分子量はH₂O/Mgのモル比に依存し, H₂O/Mg=1.87にすると収率はかなり低下するものの, Mv=9.7×10⁵の高分子量立体規則性PANが得られた。おそらく(*n*-C₆H₁₃)₂MgとH₂Oの反応で, (A)のような鎖状構造化合物が生成し, 同時にそれらが凝集してFigure 2のように活性

$n\text{-C}_6\text{H}_{13}(\text{MgO})_n\text{H} \quad (n=1, 2, 3 \dots)$ (A)

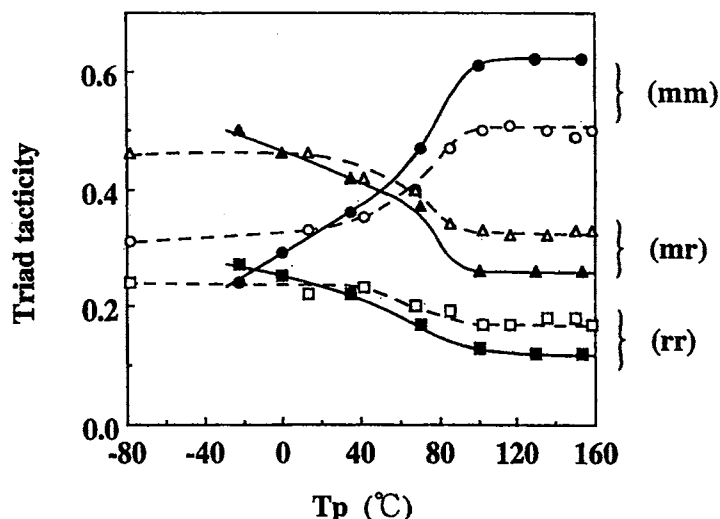


Fig. 1. Polymerization temperature (Tp) dependence of the triad tacticities of PAN prepared using the (*n*-C₆H₁₃)₂Mg/(*i*-C₄H₉)₂AlH system (Mg : Al=1 : 3) in 1,2,4-trimethylbenzene (—; ●, mm; ▲, mr; ■, rr) and using the (*n*-C₆H₁₃)₂Mg alone system in toluene and xylene(----; ○, mm; △, mr; □, rr).

Table 2. Experimental results on the stereospecific polymerization of acrylonitrile using the $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}/\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{Al}$ system^a in anisole at 130°C

Surfact	Yield ^c (%)	$M_v \times 10^{-4}$ ^d	Triad tacticity		
			(mm)	(mr)	(rr)
None	9.4	4.1	0.54	0.31	0.15
Na_2SO_4 ^b	7.8	2.1	0.53	0.32	0.15
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	18.7	51.8	0.63	0.25	0.12
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14.0	71.4	0.65	0.24	0.11
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	13.6	58.0	0.66	0.23	0.11

^a $\text{H}_2\text{O} / \text{Mg} / \text{Al} = 1.3 / 1.0 / 2.0$ (molar ratio) ^b Na_2SO_4 used here was equimolar with $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^c Based on AN used. ^d From Mark-Houwink-Sakurada equation for PAN with given (mm) content in DMSO at 25°C.

中心 (Mg-C 結合) が分散および固定化された触媒が形成したと思われる。そして Et_3Al との反応によって、触媒上に残存した OH 基のプロトンが消費されたため停止反応が著しく抑制されたのであろう。

Chapter 5 では、PAN の高分子量および高立体規則性化に対してさらに有効な触媒を合成するために、 H_2O の代わりにアルコール類を $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ の反応剤として用いた。いくつかのフェノール類を反応剤として検討した結果、多価フェノールが PAN の収率、分子量、および立体規則性の向上に有効であった。しかもベンゼンジオール の 3 つの異性体を比較した場合、PAN のそれらの値は o -体 < m -体 < p -体の順序で高くなった。この結果は $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ と反応剤が、Chapter 4 で推定したような鎖状構造化合物を形成することによって有効な触媒となり得ることを意味する。一方、フェノールのような芳香族アルコールよりも相当する脂環式アルコール (例えばヒドロキノンに対して 1,4-シクロヘキサジオール) の方が反応剤として適していた。Figure 3 には、 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ と 1,4-シクロヘキサジオールより合成される触媒の推定構造を示す [$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ /脂環式多価アルコール系]。立体障害基としてのシクロヘキサン環の触媒骨格への導入が、活性中心の分散に極めて有効であると考えられる。 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ 重合と同様に $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ /脂環式多価アルコール系触媒に Et_3Al を作用させると、予想どおり停止反応は著しく抑制された。Table 3 には 6 種類の $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ /多価アルコール/ Et_3Al 系触媒 ($\text{OH}/\text{Mg}/\text{Al} = 3.51/1.0/1.0$) を用いた場合の AN の重合結果を示す。特に $(n$

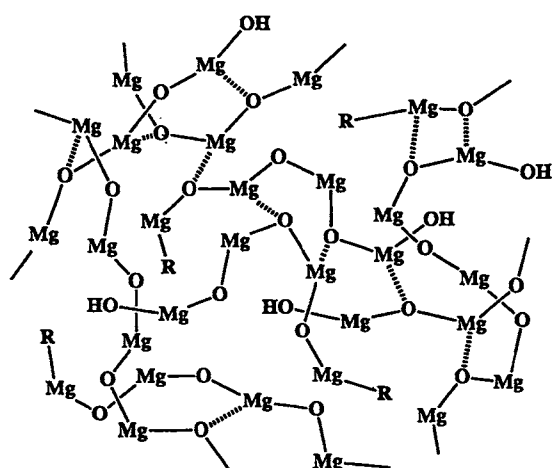


Fig. 2. Proposed super molecular model of the catalyst prepared from $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ and H_2O ($\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$).

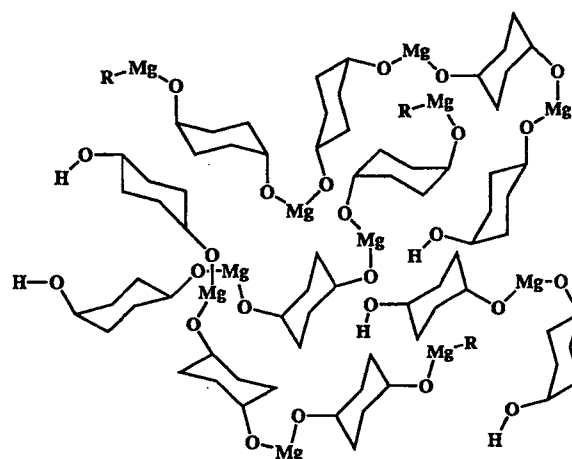

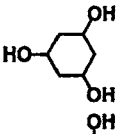

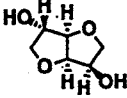

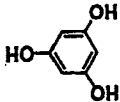


Fig. 3. Proposed super molecular model of the catalyst prepared from $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ and 1,4-cyclohexanediol ($\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$).

Run	Alcohol	Yield (%) ^b	Mv	Triad tacticity		
				(mm)	(mr)	(rr)
29		47.3	5.1×10^6	0.57	0.29	0.14
30		67.0	1.9×10^6	0.64	0.23	0.13
31		57.6	2.3×10^6	0.62	0.25	0.13
32		11.3	2.1×10^6	0.56	0.29	0.15
33		0.9	5.2×10^5	0.55	0.29	0.16
34		1.3	1.5×10^5	0.44	0.36	0.20

^b Based on AN used.

以上本研究では、Mg-C 結合を重合活性中心とする新しい触媒の分子設計によって、これまで得ることができなかった高い分子量を有する高立体規則性 PAN の合成に成功した。さらにその過程において、活性中心を分散および固定化することが停止反応等の副反応の抑制に効果的であるということを見出した。この概念は活性プロトンや極性基を有する他のモノマーの重合反応において、また多くの立体選択的有機反応にも適用できると考えられる。

本論文は、アクリロニトリル（AN）のイオン重合法によるポリアクリロニトリル（PAN）の高立
体規則性化と超高分子量化を目指して新しい重合触媒の分子設計を行い、その検討結果をまとめたも

のであり、以下のように要約される。

まず、ジアルキルマグネシウム (R_2Mg) を開始剤とする AN の重合反応における副反応を抑制するために、有機金属水素化物の添加効果を検討した。アルミニウム及びホウ素化合物が生成する PAN の立体規則性と分子量の向上に効果的な添加剤であることを明らかにした。また、ジエチルベリリウムを開始剤とし、水素化ジイソプロピルアルミニウムを添加した触媒系では、立体規則性73%、平均分子量 1.4×10^5 の PAN の合成が可能となった。これはイオン重合法による高立体規則性 PAN 合成の最初の例である。

つぎに、 R_2Mg を水で処理した触媒溶液にトリエチルアルミニウム (Et_3Al) を添加した系で AN を重合し、立体規則性65%、平均分子量 6×10^5 の PAN を得た。この結果は、触媒の活性中心が分散されるとともに、残存水酸基が Et_3Al によって消費され、重合の停止反応が抑制されたことを示している。

さらに、 R_2Mg /アルコール類/ Et_3Al 系の触媒では、反応条件によっては分子量がさらに一桁向上し、従来法では実現不可能であった超高分子量 (6×10^6) 高立体規則性 (65%) PAN が好収率で得られた。また、アルコール類としては嵩高い炭化水素骨格を持つジオールが最も効果的であることを明らかにした。

以上、本研究では、Mg-C を活性中心とする新しい触媒の分子設計に基づいて、これまで不可能であった超高分子量かつ高立体規則性 PAN の合成に成功し、触媒の活性中心を分散させることが副反応の抑制に効果的であることを見いだした。この結果は、今後の重合論の進歩と新素材の開発に大きく寄与するものである。よって、本論文は博士論文（工学）に値すると判定した。